

# COATING MATERIAL THAT CAN BE CURED THERMALLY OR BY ACTINIC RADIATION, AND ITS USE

**Publication number:** WO0073395

**Publication date:** 2000-12-07

**Inventor:** MEISENBURG UWE (DE); RINK HEINZ-PETER (DE);  
JOOST KARL-HEINZ (DE); BAUMGART HUBERT (DE)

**Applicant:** BASF COATINGS AG (DE); MEISENBURG UWE (DE);  
RINK HEINZ PETER (DE); JOOST KARL HEINZ (DE);  
BAUMGART HUBERT (DE)

**Classification:**





**- international:** C09D167/07; C08F2/46; C09D4/00; C09D4/06;  
C09D5/00; C09D5/46; C09D175/16; C09D201/02;  
C09D201/06; C09D167/06; C08F2/46; C09D4/00;  
C09D4/06; C09D5/00; C09D5/46; C09D175/14;  
C09D201/02; (IPC1-7): C09D201/00; B05D3/06

**- European:** C09D4/06; C09D175/16

**Application number:** WO2000EP04807 20000526





**Priority number(s):** DE19991024674 19990529

**Also published as:**

 EP1190004 (A1)  
 US6716891 (B1)  
 EP1190004 (A0)  
 DE19924674 (A1)  
 EP1190004 (B1)

more >>

**Cited documents:**

 EP0540884  
 EP0844286  
 DE19826715  
 EP0940459

**Report a data error here**

## Abstract of WO0073395

The invention relates to a coating material that can be cured thermally or by actinic radiation and that contains at least one component (a1) with at least two functional groups (a11) which serve for cross-linking by actinic radiation, and at least one functional group (a12) that can enter into thermal cross-linking reactions with the hydroxyl and/or thiol groups (a21) in component (a2), at least one branched, cyclic and/or acyclic C9-C16 alkane (a2) that is functionalized with at least two hydroxyl or thiol groups (a21) or with at least one hydroxyl and at least one thiol group, and optionally at least one photo initiator (a3), at least one initiator of the thermal cross-linking reaction (a4), at least one reactive diluent that is cured by actinic radiation and/or thermally, at least one lacquer additive (a6), at least one thermally curable component (a7) and/or at least one organic solvent (a8). The inventive coating material is used to produce transparent lacquers and multi-layer chromophor and/or effect lacquers.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
7. Dezember 2000 (07.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 00/73395 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09D 201/00,  
B05D 3/06

(DE). RINK, Heinz-Peter [DE/DE]; Lohöfener Weg 44,  
D-48153 Münster (DE). JOOST, Karl-Heinz [DE/DE];  
Dartmanns Kamp 7, D-48317 Drensteinfurt (DE). BAUM-  
GART, Hubert [DE/DE]; Am Dornbusch 44a, D-48163  
Münster (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/04807

(22) Internationales Anmeldedatum:

26. Mai 2000 (26.05.2000)

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, D-40878  
Ratingen (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).

(30) Angaben zur Priorität:

199 24 674.2

29. Mai 1999 (29.05.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1,  
D-48165 Münster (DE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MEISENBURG, Uwe  
[DE/DE]; Kardinal-Galen-Str. 42, D-47051 Duisburg

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COATING MATERIAL THAT CAN BE CURED THERMALLY OR BY ACTINIC RADIATION, AND ITS USE

(54) Bezeichnung: THERMISCH UND MIT AKTINISCHER STRAHLUNG HÄRTBARER BESCHICHTUNGSSTOFF UND  
SEINE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a coating material that can be cured thermally or by actinic radiation and that contains at least one component (a1) with at least two functional groups (a11) which serve for cross-linking by actinic radiation, and at least one functional group (a12) that can enter into thermal cross-linking reactions with the hydroxyl and/or thiol groups (a21) in component (a2), at least one branched, cyclic and/or acyclic C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub> alkane (a2) that is functionalized with at least two hydroxyl or thiol groups (a21) or with at least one hydroxyl and at least one thiol group, and optionally at least one photo initiator (a3), at least one initiator of the thermal cross-linking reaction (a4), at least one reactive diluent that is cured by actinic radiation and/or thermally, at least one lacquer additive (a6), at least one thermally curable component (a7) and/or at least one organic solvent (a8). The inventive coating material is used to produce transparent lacquers and multi-layer chromophor and/or effect lacquers.

(57) Zusammenfassung: Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbarer Beschichtungsstoff, enthaltend mindestens einen Bestandteil (a1) mit mindestens zwei funktionellen Gruppen (a11), welche der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dienen, und mindestens einer funktionellen Gruppe (a12), welche mit den Hydroxyl- und/oder Thiolgruppen (a21) im Bestandteil (a2) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen kann, und mindestens ein verzweigtes, cyclisches und/oder acyclisches C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub>-Alkan (a2), das mit mindestens zwei Hydroxyl- oder Thiolgruppen (a21) oder mindestens einer Hydroxyl- und mindestens einer Thiolgruppe funktionalisiert ist, sowie gegebenenfalls enthaltend mindestens einen Photoinitiator (a3), mindestens einen Initiator der thermischen Vernetzung (a4), mindestens einen mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbaren Reaktivverdünner (a5), mindestens ein Lackadditiv (a6), mindestens einen thermisch härtbaren Bestandteil (a7) und/oder mindestens ein organisches Lösemittel (a8). Der Beschichtungsstoff dient der Herstellung von Klarlackierungen und farb- und/oder effektegebenden Mehrschichtlackierungen.

WO 00/73395 A1

## **Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbarer Beschichtungsstoff und seine Verwendung**

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen thermisch und mit aktinischer  
5 Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff. Außerdem betrifft die vorliegende  
Erfindung die Verwendung des neuen Beschichtungsstoffs für die Herstellung  
neuer Klarlackierung und farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen  
für die Automobilerst- und -reparaturlackierung, die industrielle Lackierung,  
inclusive Coil Coating und Container Coating, die Kunststofflackierung und die  
10 Möbellackierung.

Automobilkarosserien, Kunststoffteile für Automobile oder Haushaltsgeräte und  
industrielle Bauteile werden heutzutage durch eine Klarlackierung geschützt.  
Hierbei kann die Klarlackierung als alleinige Lackschicht verwendet werden oder  
15 die oberste Schicht einer mehrschichtigen Decklackierung bilden.

Insbesondere Automobilkarosserien sind größtenteils mit einem mehrschichtigen  
Decklackaufbau versehen. Als letzte Überzugsschicht werden häufig Klarlacke  
aufgetragen. Hierfür kommen die üblichen und bekannten Einkomponenten (1K)-,  
20 Zweikomponenten (2K)-, Mehrkomponenten (3K, 4K)- Pulver- oder Pulverslurry-  
Klarlacke oder UV-härtbare Klarlacke in Betracht.

Einkomponenten(1K)-, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K,  
4K)-Klarlacke werden beispielsweise in den Patentschriften US 5,474,811, US  
25 5,356,669, US 5,605,965, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, EP 0 594  
068 A1, EP 0 594 071 A1, EP 0 594 142 A1, EP 0 604 992 A1, WO 94/22969, EP  
0 596 460 A1 oder WO 92/22615 beschrieben.

Pulverklarlacke sind beispielsweise aus der deutschen Patentschrift DE 42 22 194  
30 A1 oder der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG,  
„Pulverlacke“, 1990 bekannt.

Ein Pulverlack, welcher thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar ist, ist aus der europäischen Patentschrift EP 0 844 286 A1 bekannt. Er enthält ein ungesättigtes Bindemittel und ein zweites hiermit copolymerisierbares Harz sowie  
5 einen Photoinitiator und einen thermischen Initiator und ist somit thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar. Allerdings wird dieser Dual Cure-Pulverlack als pigmentierter Decklack verwendet, welcher an der Oberfläche mit UV-Licht und in den substratnahen Bereichen thermisch gehärtet wird. Ob dieser bekannte Pulverlack auch für die Herstellung von Klarlackschichten, insbesondere in  
10 Mehrschichtlackierungen tauglich ist, läßt sich der Patentschrift nicht entnehmen.

Bei Pulverslurry-Lacken handelt es sich um Pulverlacke in Form wäßriger Dispersionen. Derartige Slurries sind beispielsweise in der US Patentschrift US 4,268,542 und den deutschen Patentanmeldungen DE 195 18 392.4 A1 und DE  
15 196 13 547 A1 und der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 198 14 471.7 A1 beschrieben.

UV-härtbare Klarlacke gehen beispielsweise aus den Patentschriften EP 0 540 884 A1, EP 0 568 967 A1 oder US 4,675,234 hervor.

20

Jeder dieser Klarlacke weist spezifischen Stärken und Schwächen auf. So erhält man mit Hilfe dieser Klarlacke Mehrschichtlackierungen, die den optischen Anforderungen genügen. Indes sind die kratzfesten Einkomponenten(1K)-Klarlacke manchmal nicht genügend witterungsbeständig, wogegen die  
25 witterungsbeständigen Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke oftmals nicht genügend kratzfest sind. Manche Einkomponenten(1K)-Klarlacke sind zwar kratzfest und witterungsstabil, weisen aber in Kombination mit häufig angewandten Wasserbasislacken Oberflächenstörungen wie Schrumpfung (wrinkling) auf.

30

Pulverklarlacke, Pulverslurry-Klarlacke und UV-härtbare Klarlacke dagegen weisen eine nicht völlig befriedigende Zwischenschichthaftung auf, ohne daß die Probleme der Kratzfestigkeit oder der Etchbeständigkeit völlig gelöst wären. Insbesondere neigen die UV-härtbaren Klarlacke wegen ihrer starken  
5 Schrumpfung bei der Polymerisation ganz besonders zur Enthaftung.

Aus der EP 0 568 967 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen bekannt, bei dem eine thermisch härtbare Klarlackschicht nach dem Naß-in-naß-Verfahren auf eine pigmentierte  
10 Basislackschicht aufgetragen wird, wonach die beiden Schichten in der Wärme gemeinsam ausgehärtet werden. Auf die ausgehärtete Klarlackschicht wird anschließend mindestens eine weitere Klarlackschicht auf der Basis von mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffen aufgetragen und mit aktinischer Strahlung oder mit aktinischer Strahlung und thermisch ausgehärtet.  
15 Dieses Verfahren liefert Klarlacküberzüge von hoher Chemikalienfestigkeit und optischer Qualität. Indes ist die Kratzfestigkeit nicht befriedigend.

Außerdem geht aus der EP 0 568 967 A1 ein Verfahren hervor, bei dem ein mit aktinischer Strahlung härtpbarer Beschichtungsstoff auf die pigmentierte  
20 Basislackschicht aufgetragen und ausgehärtet wird. Anschließend wird eine weitere Schicht desselben Beschichtungsstoffs appliziert und mit aktinischer Strahlung gehärtet. Es resultiert zwar eine hochglänzende Oberfläche ohne wahrnehmbare Struktur, indes vergilbt der betreffende Klarlacküberzug. Auch die Kratzfestigkeit läßt nach wie vor zu wünschen übrig.

25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen neuen Beschichtungsstoff bereitzustellen, welcher die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist, sondern in einfacher Weise neue Klarlackierungen und farb- und/oder effektgebende Lackierungen liefert, welche beim Eibrennen keine Rückspaltung  
30 von Bestandteilen zeigen und kratzfest, witterungsstabil, vergilbungsfrei, hart, flexibel und von Oberflächenstörungen frei sind, auf allen Substraten eine hohe

Haftung aufweisen und sich in der für einen hervorragenden optischen Gesamteindruck notwendigen hohen Schichtdicke herstellen lassen.

Demgemäß wurde der neue thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoff, enthaltend

(a1) mindestens einen Bestandteil mit

(a11) mindestens zwei funktionellen Gruppen, welche der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dienen, und

(a12) mindestens einer funktionellen Gruppe, welche mit den Hydroxyl- und/oder Thiolgruppen (a21) im Bestandteil (a2) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen kann,

und

(a2) mindestens ein verzweigtes, cyclisches und/oder acyclisches C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub>-Alkan, das mit mindestens zwei Hydroxyl- oder Thiolgruppen oder mindestens einer Hydroxyl- und mindestens einer Thiolgruppe (a21) funktionalisiert ist.

Im folgenden wird der neue thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoff als „erfindungsgemäßer Beschichtungsstoff“ bezeichnet.

Im folgenden werden die erfindungsgemäß zu verwendenden verzweigten, cyclischen und/oder acyclischen C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub>-Alkane (a2), die mit mindestens zwei Hydroxyl- oder Thiolgruppen oder mindestens einer Hydroxyl- und mindestens einer Thiolgruppe funktionalisiert sind, der Kürze halber als „funktionalisierte Alkane (a2)“ bezeichnet.

Darüber hinaus wurden die neuen Klarlackierungen und farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen gefunden, welche mit Hilfe des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs hergestellt werden können.

- 5 In folgenden werden die neuen Klarlackierungen und farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen als „erfindungsgemäße Klarlackierung“ und „erfindungsgemäße Mehrschichtlackierungen“ bezeichnet, und die entsprechenden Verfahren zu ihrer Herstellung werden als „erfindungsgemäße Lackierverfahren“ bezeichnet.

10

- Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „thermische Härtung“ die durch Hitze initiierte Härtung einer Lackschicht aus einem Beschichtungsstoff, bei der üblicherweise ein separat vorliegendes
- 15 Vernetzungsmittel angewandt wird. Üblicherweise wird dies von der Fachwelt als Fremdvernetzung bezeichnet. Sind die Vernetzungsmittel in die Bindemittel bereits eingebaut, spricht man auch von Selbstvernetzung. Erfindungsgemäß ist die Fremdvernetzung von Vorteil und wird deshalb bevorzugt angewandt.

- 20 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter aktinischer Strahlung Elektronenstrahlung oder vorzugsweise UV-Strahlung zu verstehen. Die Härtung durch UV-Strahlung wird üblicherweise durch radikalische oder kationische Photoinitiatoren initiiert und ist ihrem Mechanismus nach eine radikalische oder kationische Photopolymerisation.

25

Werden die thermische und die Härtung mit aktinischem Licht bei einem Beschichtungsstoff gemeinsam angewandt, spricht man auch von „Dual Cure“.

- Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den
- 30 Fachmann nicht vorhersehbar, daß die Aufgabe, welche der Erfindung zugrunde liegt mit Hilfe des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, des

erfindungsgemäßen Lackierverfahrens und der erfindungsgemäßen Klarlackierungen und Mehrschichtlackierungen gelöst werden konnte.

Besonders überraschend ist, daß aufgrund der Verwendung des  
5 erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs erfindungsgemäße Klarlackierungen und Mehrschichtlackierungen resultieren, welche beim Einbrennen keine Rückspaltung von Bestandteilen zeigen und welche nicht nur kratzfest, witterungsstabil, vergilbungsfrei, hart, flexibel und von Oberflächenstörungen frei sind, auf allen Substraten eine hohe Haftung aufweisen und sich in der für einen  
10 hervorragenden optischen Gesamteindruck notwendigen hohen Schichtdicke herstellen lassen, sondern auch einen außerordentlich hohen Reflow haben.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff enthält mindestens einen Bestandteil (a1) mit mindestens zwei funktionellen Gruppen (a11), welche der Vernetzung  
15 mit aktinischer Strahlung dienen.

Beispiele geeigneter funktioneller Gruppen (a11) sind Epoxidgruppen oder olefinisch ungesättigte Doppelbindungen, wie sie in Vinyl-, Allyl-, Cinnamoyl-, Methacryl- oder Acrylgruppen, insbesondere Methacryl- oder Acrylgruppen,  
20 vorliegen. Bekanntermaßen werden die Epoxidgruppen für die kationische Photopolymerisation verwendet, wogegen die olefinisch ungesättigten Doppelbindungen in der Hauptsache für die radikalische Photopolymerisation in Betracht kommen. Erfindungsgemäß kann der Bestandteil (a1) Epoxidgruppen und olefinische Doppelbindungen enthalten, so daß er nach beiden Mechanismen  
25 der Vernetzung mit aktinischer Strahlung unterworfen werden kann. Es ist indes von Vorteil, ausschließlich olefinisch ungesättigte Doppelbindungen der genannten Art als funktionelle Gruppen (a11) zu verwenden.

Des weiteren enthält der erfindungsgemäß zu verwendende Bestandteil (a1)  
30 mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei funktionelle Gruppen (a12), welche mit den Hydroxyl- und/oder Thiolgruppen (a21) des nachstehend



beschriebenen Bestandteils (a2) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können.

Beispiele geeigneter funktioneller Gruppen (a12) ergeben sich aus der  
5 nachfolgenden Übersicht.

Übersicht: Beispiele komplementärer funktioneller  
Gruppen (a12) und (a22) im

10 Bestandteil (a2) Bestandteil (a1)

Gruppe (a21) Gruppe (a12)

-SH

-C(O)-OH

15

-OH

-C(O)-O-C(O)-

-NCO

20

-NH-C(O)-OR

-CH<sub>2</sub>-OH

-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>

25

-NH-C(O)-CH(-C(O)OR)<sub>2</sub>

-NH-C(O)-CH(-C(O)OR)(-C(O)-R)

30

-NH-C(O)-NR<sub>2</sub>

8



O



5

In der Übersicht bedeuten die Reste R aliphatische, cycloaliphatische, aromatische, aliphatisch-cycloaliphatische, aliphatisch-aromatische oder  
 10 cycloaliphatisch-aromatische organische Gruppen, welche gegebenenfalls substituiert sind und/oder Heteroatome wie Sauerstoff, Stickstoff und/oder Schwefel enthalten.

Die Auswahl der Gruppen (a21) richtet sich zum einen danach, daß sie keine  
 15 unerwünschten durch aktinische Strahlung initiierten Reaktionen eingehen oder die Härtung mit aktinischer Strahlung nicht stören oder inhibieren dürfen, und zum anderen danach, in welchem Temperaturbereich die thermische Härtung erfolgen soll. Hierbei ist es, insbesondere im Hinblick auf thermisch sensible Substrate wie Kunststoffe, erfindungsgemäß von Vorteil, einen  
 20 Temperaturbereich zu wählen, welcher 100 °C, insbesondere 80 °C nicht überschreitet. Im Hinblick auf diese Rahmenbedingungen haben sich Isocyanatgruppen (a12) als vorteilhaft erwiesen, weswegen sie erfindungsgemäß bevorzugt angewandt werden.

25 Demnach handelt es sich bei dem besonders vorteilhaften Bestandteil (a1) um eine mit aktinischer Strahlung oder thermisch härtbare oligomere oder polymere Verbindung, welche mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei und insbesondere mindestens drei Isocyanatgruppe(n) (a12) und mindestens zwei und insbesondere mindestens drei (Meth)Acrylgruppen (a11) enthält.

30

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer oligomeren Verbindung eine Verbindung verstanden, welche im allgemeinen im Mittel 2 bis 15 sich wiederholende Grundstrukturen oder Monomereinheiten aufweist. Unter einer polymeren Verbindung wird dagegen eine Verbindung verstanden, welche im allgemeinen im Mittel mindestens 10 sich wiederholende Grundstrukturen oder Monomereinheiten aufweist. Verbindungen dieser Art werden von der Fachwelt auch als Bindemittel oder Harze bezeichnet.

Im Unterschied dazu ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter einer niedermolekularen Verbindung, eine Verbindung zu verstehen, welche sich im wesentlichen nur von einer Grundstruktur oder einer Monomereinheit ableitet. Verbindungen dieser Art werden von der Fachwelt im allgemeinen auch als Reaktivverdünner bezeichnet.

Die als Bestandteil (a1) eingesetzten Polymere bzw. Oligomere weisen üblicherweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 500 bis 50.000, bevorzugt von 1.000 bis 5.000, auf. Bevorzugt weisen sie ein Doppelbindungsäquivalentgewicht von 400 bis 2.000, besonders bevorzugt von 500 bis 900, auf. Außerdem weisen sie bei 23 °C bevorzugt eine Viskosität von 250 bis 11.000 mPas auf. Vorzugsweise werden sie in einer Menge von 5 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 80 Gew.-% und insbesondere 15 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs angewandt.

Beispiele geeigneter Bestandteile (a1) entstammen den Oligomer- und/oder Polymerklassen der linearen oder verzweigten, insbesondere der verzweigten (meth)acrylfunktionellen (Meth)Acrylcopolymere, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigten Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und der entsprechenden Methacrylate. Bevorzugt werden Bindemittel (a1) eingesetzt, die frei von aromatischen Struktureinheiten sind. Bevorzugt werden Urethan(meth)acrylate

und/oder Polyester(meth)acrylate, besonders bevorzugt Urethan(meth)acrylate, ganz besonders bevorzugt aliphatische Urethan(meth)acrylate und insbesondere Urethanacrylate, eingesetzt.

- 5 Die Urethan(meth)acrylate (a1) werden erhalten durch Umsetzung eines Diisocyanats und/oder Polyisocyanats, insbesondere eines Polyisocyanats, mit einem Kettenverlängerungsmittel aus der Gruppe der Diole/Polyole und/oder Diamine/Polyamine und/oder Dithiole/Polythiole und/oder Alkanolamine und anschließende Umsetzung eines Teils der freien Isocyanatgruppen mit mindestens  
10 einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat, insbesondere einem Hydroxyalkylacrylat. Gegebenenfalls können noch Hydroxyalkylester anderer ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren wie Ethacrylsäure oder Itaconsäure mit verwendet werden.

Die Mengen an Kettenverlängerungsmittel, Di- und/oder Polyisocyanat und  
15 Hydroxyalkylester werden dabei bevorzugt so gewählt, daß

- 1.) das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels (Hydroxyl-, Amino- bzw. Thiolgruppen) zwischen 20 : 1 und 2 : 1, bevorzugt zwischen 15 : 1 und 5 : 1, liegt und  
20 2.) die OH-Gruppen der Hydroxyalkylester der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren in unterstöchiometrischer Menge in bezug auf die noch freien Isocyanatgruppen des Präpolymeren aus Isocyanat und Kettenverlängerungsmittel vorliegen.

25 Außerdem ist es möglich, die Urethan(meth)acrylate (a1) herzustellen, indem zunächst ein Teil der Isocyanatgruppen eines Polyisocyanates mit mindestens einem Hydroxyalkylester umgesetzt wird und ein Teil der restlichen Isocyanatgruppen anschließend mit einem Kettenverlängerungsmittel umgesetzt  
30 werden. Auch in diesem Fall werden die Mengen an Kettenverlängerungsmittel, Isocyanat und Hydroxyalkylester so gewählt, daß das Äquivalentverhältnis der

NCO-Gruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels zwischen 20 : 1 und 2 : 1, bevorzugt zwischen 15 : 1 und 5 : 1 liegt und das Äquivalentverhältnis der restlichen NCO-Gruppen zu den OH-Gruppen des Hydroxyalkylesters mehr als 1 beträgt.

5

Selbstverständlich sind auch sämtliche Zwischenformen dieser beiden Verfahren möglich.

10

Insgesamt ist darauf zu achten, daß das Verhältnis von Isocyanatgruppen zu isocyanatreaktiven Gruppen so hoch ist, daß das resultierende Urethan(meth)acrylat (a1) über die gewünschte Anzahl an Isocyanatgruppen (a12) verfügt.

15

Erfindungsgemäß enthält das Urethan(meth)acrylat (a1) im Mittel mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei Isocyanatgruppe(n) (a12). Besondere Vorteile resultieren, wenn im Mittel mehr als zwei, ganz besonders bevorzugt mehr als drei Isocyanatgruppen (a12) vorhanden sind. Die Anzahl der Isocyanatgruppen (a12) pro Urethan(meth)acrylat (a1) braucht im Mittel sechs nicht zu übersteigen, um die erfindungsgemäßen Vorteile zu erzielen. Indes erweisen sich in speziellen Fällen auch im Mittel mehr als sechs Isocyanatgruppen (a12) pro Urethan(meth)acrylat (a1) als vorteilhaft.

20

Besondere Vorteile resultieren, wenn der Bestandteil (a1), insbesondere das Urethan(meth)acrylat (a1), einen Gehalt an Isocyanatgruppen (a12) von 7 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 18 Gew.-% und insbesondere 9 bis 16 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Bestandteil (a1), aufweist.

25

Beispiele geeigneter Di- und/oder Polyisocyanate sind die nachstehend bei dem Vernetzungsmittel (a7) beschriebenen. Zu Zwecken der Herstellung des Bestandteils (a1), insbesondere des Urethan(meth)acrylats (a1), sind die dort

30

beschriebenen Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanurate von besonderem Vorteil und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff enthält des weiteren die  
5 funktionalisierten Alkane (a2).

Die funktionalisierten Alkane (a2) leiten sich ab von verzweigten, cyclischen oder acyclischen Alkanen mit 9 bis 16 Kohlenstoffatomen, welche jeweils das Grundgerüst bilden.

10

Beispiele geeigneter Alkane dieser Art mit 9 Kohlenstoffatomen sind 2-Methyloctan, 4-Methyloctan, 2,3-Dimethyl-heptan, 3,4-Dimethyl-heptan, 2,6-Dimethyl-heptan, 3,5-Dimethyl-heptan, 2-Methyl-4-ethyl-hexan oder Isopropyl-cyclohexan.

15

Beispiele geeigneter Alkane dieser Art mit 10 Kohlenstoffatomen sind 4-Ethyloctan, 2,3,4,5-Tetramethyl-hexan, 2,3-Diethyl-hexan oder 1-Methyl-2-n-propyl-cyclohexan.

20 Beispiele geeigneter Alkane dieser Art mit 11 Kohlenstoffatomen sind 2,4,5,6-Tetramethyl-heptan oder 3-Methyl-6-ethyl-octan.

Beispiele geeigneter Alkane dieser Art mit 12 Kohlenstoffatomen sind 4-Methyl-7-ethyl-nonan, 4,5-Diethyl-octan, 1'-Ethyl-butyl-cyclohexan, 3,5-Diethyl-octan  
25 oder 2,4-Diethyl-octan.

Beispiele geeigneter Alkane dieser Art mit 13 Kohlenstoffatomen sind 3,4-Dimethyl-5-ethyl-nonan oder 4,6-Dimethyl-5-ethyl-nonan.

30 Ein Beispiel eines geeigneten Alkans dieser Art mit 14 Kohlenstoffatomen ist 3,4-Dimethyl-7-ethyl-decan.

Beispiele geeigneter Alkane dieser Art mit 15 Kohlenstoffatomen sind 3,6-Diethyl-undecan oder 3,6-Dimethyl-9-ethyl-undecan.

- 5 Beispiele geeigneter Alkane dieser Art mit 16 Kohlenstoffatomen sind 3,7-Diethyl-dodecan oder 4-Ethyl-6-isopropyl-undecan.

Von diesen Grundgerüsten sind die Alkane mit 10 bis 14 und insbesondere 12 Kohlenstoffatomen besonders vorteilhaft und werden deshalb bevorzugt  
10 verwendet. Von diesen sind wiederum die Octanderivate ganz besonders vorteilhaft.

Für die vorliegende Erfindung ist es vorteilhaft, wenn die funktionalisierten Alkane (a2), welche sich von diesen verzweigten, cyclischen oder acyclischen  
15 Alkanen als Grundgerüsten ableiten, bei Raumtemperatur flüssig sind. Somit können entweder einzelne flüssige funktionalisierte Alkane (a2) verwendet werden oder flüssige Gemische dieser Verbindungen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn funktionalisierte Alkane (a2) verwendet werden, welche wegen ihrer hohen Anzahl an Kohlenstoffatomen im Alkan-Grundgerüst als einzelne  
20 Verbindungen fest sind. Der Fachmann kann daher die entsprechenden funktionalisierten Alkane (a2) in einfacher Weise auswählen.

Für die Erfindung ist es außerdem vorteilhaft, daß die funktionalisierten Alkane (a2) einen Siedepunkt von über 200, vorzugsweise 220 und insbesondere 240 °C  
25 aufweisen. Darüberhinaus sollen sie eine niedrige Verdampfungsrate haben.

Für die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe ist es von Vorteil, wenn die funktionalisierten Alkane (a2) acyclisch sind.

30 Die funktionalisierten Alkane (a2) weisen primäre und/oder sekundäre Hydroxyl- und/oder Thiolgruppen auf. Für die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe ist

es von Vorteil, wenn primäre und sekundäre Gruppen dieser Art in einer Verbindung vorhanden sind.

Bei den funktionalisierten Alkanen (a2) handelt es sich demnach um Polyole, Polythiole oder um Polyol-polythiole (a2), insbesondere aber Polyole (a2). Diese Verbindungen können einzeln oder gemeinsam als Gemische verwendet werden. Besondere Vorteil ergeben sich, wenn die Polyole (a2) Diole und/oder Triole, insbesondere aber Diole sind. Sie werden deshalb ganz besonders bevorzugt verwendet.

10

Ganz besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe werden erhalten, wenn die Polyole (a2) stellungsisomere Dialkyloctandiole, insbesondere Diethyloctandiole, sind. Herausragende Ergebnisse werden mit 2,4-Diethyloctandiol-1,5 erzielt.

15

Die vorstehend beschriebenen funktionalisierten Alkane (a2) sind an sich bekannte Verbindungen und können mit Hilfe üblicher und bekannter Synthesemethoden der Organischen Chemie wie die basenkatalysierte Aldolkondensation hergestellt werden oder sie fallen als Nebenprodukte chemischer Großsynthesen wie der Herstellung von 2-Ethyl-hexanol an.

20

Die funktionalisierten Alkane (a2) sind im allgemeinen in den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen in einer Menge von 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des jeweiligen Beschichtungsstoffs, enthalten. Zwar können sie hierin in größeren Mengen enthalten sein, indes handelt es sich um einen vorteilhaften Bereich, innerhalb dessen die erfindungsgemäßen Vorteile sicher und zuverlässig erzielt werden. Innerhalb dieses Bereichs ist derjenige von 10 bis 50 Gew.-% von besonderem Vorteil, weil die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, welche diese Menge an funktionalisierten Alkanen (a2) enthalten, ein besonders vorteilhaftes Eigenschaftsprofil aufweisen. Ganz

25  
30



besondere Vorteile resultieren indes aus der Verwendung von 15 bis 40 Gew.-% an funktionalisierten Alkanen (a2).

5 In dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff kann das Verhältnis von Isocyanatgruppen (a12) zu den isocyanatreaktiven Gruppen (a21) breit variieren. Es richtet sich insbesondere danach, welche technischen Effekte hinsichtlich der erfindungsgemäßen Klarlackierung und Mehrschichtlackierung erzielt werden sollen. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn das Verhältnis (a12)/(a21) zwischen 2 : 1 und 1 : 2, besonders bevorzugt 1,5 : 1 und 1 : 1,5 liegt.

10

Der erfindungsgemäß zu verwendende Beschichtungsstoff kann mindestens einen Photoinitiator (a3) enthalten. Wenn der Beschichtungsstoff bzw. die Klarlacksschicht mit UV-Strahlung vernetzt werden soll, ist die Verwendung eines Photoinitiators (a3) im allgemeinen notwendig. Sofern sie mitverwendet werden,  
15 sind sie in dem Beschichtungsstoff bevorzugt in Anteilen von 0,1 bis 10 Gew.-%, 1 bis 8 Gew.-% und insbesondere 2 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs, enthalten.

Beispiele geeigneter Photoinitiatoren (a3) sind solche vom Norrish II-Typ, deren  
20 Wirkungsmechanismus auf einer intramolekularen Variante der Wasserstoff-Abstraktionsreaktionen beruht, wie sie in vielfältiger Weise bei photochemischen Reaktionen auftreten (beispielhaft sei hier auf Römpp Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, verwiesen) oder kationische Photoinitiatoren (beispielhaft sei hier auf  
25 Römpp Lexikon »Lacke und Druckfarben« Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, verwiesen), insbesondere Benzophenone, Benzoinether oder Benzoinether oder Phosphinoxide. Es können auch beispielsweise die im Handel unter den Namen Irgacure® 184, Irgacure® 1800 und Irgacure® 500 der Firma Ciba Geigy, Grenocure® MBF der Firma Rahn und Lucirin® TPO der Firma  
30 BASF AG erhältlichen Produkte eingesetzt werden.

Neben den Photoinitiatoren (a3) können übliche Sensibilisatoren (a3) wie Anthracen in wirksamen Mengen verwendet werden.

Des weiteren kann der Beschichtungsstoff mindestens einen Initiator der thermischen Vernetzung (a4) enthalten. Diese bilden ab 80 bis 120 °C Radikale, welche die Vernetzungsreaktion starten. Beispiele für thermolabile radikalische Initiatoren sind organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxidcarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether. C-C-spaltende Initiatoren sind besonders bevorzugt, da bei ihrer thermischen Spaltung keine gasförmigen Zersetzungsprodukte gebildet werden, die zu Störungen in der Lackschicht führen könnten. Sofern sie mit verwendet werden, liegen ihre Mengen im allgemeinen zwischen 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 8 Gew.-% und insbesondere 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs.

Darüber hinaus kann der Beschichtungsstoff mindestens einen mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbaren Reaktivverdünner (a5) enthalten.

Beispiele geeigneter thermisch vernetzbarer Reaktivverdünner (a5) sind oligomere Polyole, welche aus oligomeren Zwischenprodukten, die durch Metathesereaktionen von acyclischen Monoolefinen und cyclischen Monoolefinen gewonnen werden, durch Hydroformylierung und anschließender Hydrierung erhältlich sind; Beispiele geeigneter cyclischer Monoolefine sind Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclohexen, Cycloocten, Cyclohepten, Norbonen oder 7-Oxanorbonen; Beispiele geeigneter acyclischer Monoolefine sind in Kohlenwasserstoffgemischen enthalten, die in der Erdölverarbeitung durch Cracken erhalten werden (C<sub>5</sub>-Schnitt); Beispiele geeigneter, erfindungsgemäß zu verwendender oligomerer Polyole weisen eine Hydroxylzahl (OHZ) von 200 bis 450, ein zahlenmittleres Molekulargewicht M<sub>n</sub> von 400 bis 1000 und ein massenmittleres Molekulargewicht M<sub>w</sub> von 600 bis 1100 auf;

Weitere Beispiele geeigneter thermisch vernetzbarer Reaktivverdünner (a5) sind hypervernetzte Verbindungen mit einer tetrafunktionellen Zentralgruppe, abgeleitet von Ditrिमethylolpropan, Diglycerin, Ditrिमethylolethan, Pentaerythrit, 5 Tetrakis(2-hydroxyethyl)methan, Tetrakis(3-hydroxypropyl)methan oder 2,2-Bis-hydroxymethyl-butandiol-(1,4) (Homopentaerythrit). Die Herstellung dieser Reaktivverdünner kann nach den üblichen und bekannten Methoden der Herstellung hypervernetzter und dendrimerer Verbindungen erfolgen. Geeignete Synthesemethoden werden beispielsweise in den Patentschriften WO 93/17060 10 oder WO 96/12754 oder in dem Buch von G. R. Newkome, C. N. Moorefield und F. Vögtle, "Dendritic Molecules, Concepts, Syntheses, Perspectives", VCH, Weinheim, New York, 1996, beschrieben.

Weitere Beispiele geeigneter Reaktivverdünner (a5) sind Polycarbonatdiole, 15 Polyesterpolyole, Poly(meth)acrylatdiole oder hydroxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte.

Beispiele geeigneter reaktiver Lösemittel, welche als Reaktivverdünner (a5) verwendet werden können, sind Butylglykol, 2-Methoxypropanol, n-Butanol, 20 Methoxybutanol, n-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethyl-ether, Diethylenglykoldiethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Trimethylolpropan, 2-Hydroxypropionsäureethylester oder 25 3-Methyl-3-methoxybutanol sowie Derivate auf Basis von Propylenglykol, z.B. Ethoxyethylpropionat, Isopropoxypropanol oder Methoxypropylacetat genannt.

Als Reaktivverdünner (a5), welche mit aktinischer Strahlung vernetzt werden können, werden beispielsweise (Meth)Acrylsäure und deren Ester, Maleinsäure 30 und deren Ester bzw. Halbester, Vinylacetat, Vinylether, Vinylharnstoffe u.ä. eingesetzt. Als Beispiele seien Alkylenglykoldi(meth)acrylat,

Polyethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Butandioldi(meth)acrylat,  
Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Glycerin-tri(meth)acrylat,  
Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Trimethylolpropandi(meth)acrylat, Styrol,  
Vinyltoluol, Divinylbenzol, Pentaerythrittri(meth)acrylat,  
5 Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Hexandioldi-  
(meth)acrylat, Ethoxyethoxyethylacrylat, N-Vinylpyrrolidon, Phenoxy-  
ethylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat,  
Butoxyethylacrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Dimethylacrylamid und  
Dicyclopentylacrylat, die in der EP 0 250 631 A1 beschriebenen, langkettigen  
10 linearen Diacrylate mit einem Molekulargewicht von 400 bis 4000, bevorzugt von  
600 bis 2500. Beispielsweise können die beiden Acrylatgruppen durch eine  
Polyoxibutylene-Struktur getrennt sein. Einsetzbar sind außerdem 1,12-Dodecyl-  
diacrylat und das Umsetzungsprodukt von 2 Molen Acrylsäure mit einem Mol  
eines Dimerfettalkohols, der im allgemeinen 36 C-Atome aufweist. Geeignet sind  
15 auch Gemische der genannten Monomeren.

Bevorzugt werden als Reaktivverdünner (a5) Mono- und/oder Diacrylate, wie z.B.  
Isobornylacrylat, Hexandioldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Laromer® 8887  
der Firma BASF AG und Actilane® 423 der Firma Akcros Chemicals Ltd., GB,  
20 eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Isobornylacrylat, Hexandioldiacrylat und  
Tripropylenglykoldiacrylat eingesetzt.

Sofern sie mit verwendet werden, werden die Reaktivverdünner (a5) in einer  
Menge von vorzugsweise 2 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 65 Gew.-  
25 % und insbesondere 15 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des  
Beschichtungsstoffs, angewandt.

Darüber hinaus kann der Beschichtungsstoff mindestens ein übliches und  
bekanntes Lackadditiv (a6) in wirksamen Mengen, d.h. in Mengen vorzugsweise  
30 bis zu 40 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 30 Gew.-% und insbesondere bis zu

20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs, enthalten.

Beispiele geeigneter Lackadditive (a6) sind

5

- UV-Absorber;
- Lichtschutzmittel wie HALS-Verbindungen, Benztriazole oder Oxalanilide;

10

- Radikalfänger;
- Katalysatoren für die Vernetzung wie Dibutylzinndilaurat oder Lithiumdecanoat;

15

- Slipadditive;
- Polymerisationsinhibitoren;

20

- Entschäumer;
- Emulgatoren, insbesondere nicht ionische Emulgatoren wie alkoxylierte Alkanole und Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische Emulgatoren wie Alkalisalze oder Ammoniumsalze von Alkancarbonsäuren, Alkansulfonsäuren, und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen und Polyolen, Phenolen und Alkylphenolen;

25

- Netzmittel wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymere oder Polyurethane;

30

- Haftvermittler wie Tricyclodecandimethanol;
- Verlaufmittel;
- 5 - filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate;
- transparente Füllstoffe wie pyrogenes Siliziumdioxid oder Nanopartikel auf der Basis von Siliziumdioxid; ergänzend wird noch auf das Römp Lexikon »Lacke und Druckfarben« Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, 10 Seiten 250 bis 252, verwiesen;
- Flammenschutzmittel und/oder
- Mattierungsmittel.

15

Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive (a6) werden in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

- 20 Nicht zuletzt kann der Beschichtungsstoff mindestens einen thermisch härtbaren Bestandteil (a7) in untergeordneten Mengen enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter „untergeordneten Mengen“ Mengen zu verstehen, welche die Dual Cure-Eigenschaften des Beschichtungsstoffs nicht nachteilig beeinflussen, sondern in vorteilhafter Weise variieren und ergänzen.
- 25 Sofern sie mit verwendet werden, soll ihr Anteile an dem Beschichtungsstoff im allgemeinen 40 Gew.-%, vorzugsweise 35 Gew.-% und insbesondere 30 Gew.-% nicht überschreiten.

- Beispiele geeigneter Bestandteile (a7) sind die von den thermisch härtbaren
- 30 Beschichtungsstoffen her bekannten Bindemittel und Vernetzungsmittel.

Beispiele geeigneter Bindemittel (a7) sind lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate oder Acrylatcopolymerisate, Polyester, Alkyde, Aminoplastharze, Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte Polyvinylester oder Polyharnstoffe, von denen die Acrylatcopolymerisate, die Polyester, die Polyurethane, die Polyether und die Epoxidharz-Amin-Addukte vorteilhaft sind.

Geeignete Bindemittel (a7) werden beispielsweise unter den Handelsnamen Desmophen® 650, 2089, 1100, 670, 1200 oder 2017 von der Firma Bayer, unter den Handelsnamen Priplas oder Pripol® von der Firma Uniqema, unter den Handelsnamen Cempol® Polyester oder Polyacrylat-Polyol von der CCP, unter den Handelsnamen Crodapol® 0-85 oder 0-86 von der Firma Croda oder unter dem Handelsnamen Formrez® ER417 von der Firma Witco vertrieben.

Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (a7) sind blockierte Di- und/oder Polyisocyanate.

Beispiele geeigneter Di- und/oder Polyisocyanate für die Herstellung der blockierten Derivate (a7) sind organische Polyisocyanate, insbesondere sogenannte Lackpolyisocyanate, mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, freien Isocyanatgruppen. Bevorzugt werden Polyisocyanate mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und mit Viskositäten von 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 5000 und insbesondere 1000 bis 2000 mPas (bei 23 °C) eingesetzt. Gegebenenfalls können den Polyisocyanaten noch geringe Mengen organisches Lösemittel, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf reines Polyisocyanat, zugegeben werden, um so die Einarbeitbarkeit des Isocyanates zu verbessern und gegebenenfalls die Viskosität des Polyisocyanats auf einen Wert innerhalb der obengenannten Bereiche abzusenken. Als Zusatzmittel geeignete Lösemittel die Polyisocyanate sind beispielsweise Ethoxyethylpropionat, Amylmethylketon oder Butylacetat. Außerdem können die

Polyisocyanate in üblicher und bekannter Weise hydrophil oder hydrophob modifiziert sein.

Beispiele für geeignete Polyisocyanate sind beispielsweise in "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, Band 14/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Seite 61 bis 70, und von W. Siefken, Liebigs Annalen der Chemie, Band 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben. Beispielsweise geeignet sind isocyanatgruppenhaltige Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an Polyisocyanaten hergestellt werden können und die bevorzugt niederviskos sind.

Weitere Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindon-, Urethan-, Harnstoff- und/oder Uretidiongruppen aufweisende Polyisocyanate. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z.B. Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten. Vorzugsweise werden aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate, insbesondere Hexamethylendiisocyanat, dimerisiertes und trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben werden, 1,8-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-oktan, 1,7-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-heptan oder 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatopropyl)cyclohexan oder Mischungen aus diesen Polyisocyanaten eingesetzt.

Ganz besonders bevorzugt werden Gemische aus Uretidion- und/oder Isocyanuratgruppen und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanaten auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, wie sie durch katalytische Oligomerisierung von Hexamethylendiisocyanat unter Verwendung von



geeigneten Katalysatoren entstehen, eingesetzt. Der Polyisocyanatbestandteil kann im übrigen auch aus beliebigen Gemischen der beispielhaft genannten freien Polyisocyanate bestehen.

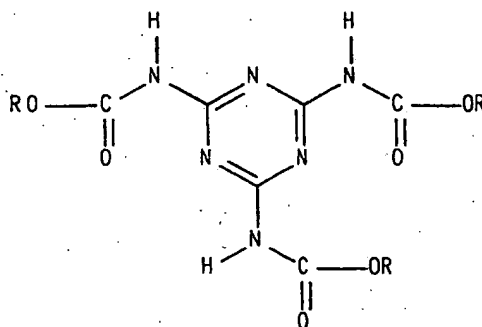
5 Beispiele für geeignete Blockierungsmittel sind die aus der US-Patentschrift US 4,444,954 bekannten Blockierungsmittel wie

- 10 i) Phenole wie Phenol, Cresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorophenol, Ethylphenol, t-Butylphenol, Hydroxybenzoesäure, Ester dieser Säure oder 2,5-di-tert.-Butyl-4-hydroxytoluol;
- ii) Lactame, wie  $\epsilon$ -Caprolactam,  $\delta$ -Valerolactam,  $\gamma$ -Butyrolactam oder  $\beta$ -Propiolactam;
- 15 iii) aktive methylenische Verbindungen, wie Diethylmalonat, Dimethylmalonat, Acetessigsäureethyl- oder -methylester oder Acetylaceton;
- 20 iv) Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, n-Amylalkohol, t-Amylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Propylenglykolmonomethylether, Methoxymethanol, Glykolsäure, Glykolsäureester, Milchsäure, 25 Milchsäureester, Methylolharnstoff, Methylolmelamin, Diacetonalkohol, Ethylenchlorhydrin, Ethylenbromhydrin, 1,3-Dichloro-2-propanol, 1,4-Cyclohexyldimethanol oder Acetocyanhydrin;
- 30 v) Mercaptane wie Butylmercaptan, Hexylmercaptan, t-Butylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, 2-Mercaptobenzothiazol, Thiophenol, Methylthiophenol oder Ethylthiophenol;

- vi) Säureamide wie Acetoanilid, Acetoanisidinamid, Acrylamid, Methacrylamid, Essigsäureamid, Stearinsäureamid oder Benzamid;
- 5 vii) Imide wie Succinimid, Phthalimid oder Maleimid;
- viii) Amine wie Diphenylamin, Phenyl-naphthylamin, Xylidin, N-Phenylxylidin, Carbazol, Anilin, Naphthylamin, Butylamin, Dibutylamin oder Butylphenylamin;
- 10 ix) Imidazole wie Imidazol oder 2-Ethylimidazol;
- x) Harnstoffe wie Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylenharnstoff, Ethylen-thioharnstoff oder 1,3-Diphenylharnstoff;
- 15 xi) Carbamate wie N-Phenylcarbamidsäurephenylester oder 2-Oxazolidon;
- xii) Imine wie Ethylenimin;
- 20 xiii) Oxime wie Acetonoxim, Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim, Methylethylketoxim, Diisobutylketoxim, Diacetylmonoxim, Benzophenonoxim oder Chlorohexanonoxime;
- xiv) Salze der schwefeligen Säure wie Natriumbisulfit oder Kaliumbisulfit;
- 25 xv) Hydroxamsäureester wie Benzylmethacrylohydroxamat (BMH) oder Allylmethacrylohydroxamat; oder
- xvi) substituierte Pyrazole, Ketoxime, Imidazole oder Triazole; sowie
- 30

Gemische dieser Blockierungsmittel, insbesondere Dimethylpyrazol und Triazole, Malonester und Acetessigsäureester oder Dimethylpyrazol und Succinimid.

Als Vernetzungsmittel (a7) können auch Tris(alkoxycarbonylamino)triazine der  
5 allgemeinen Formel 5



10 eingesetzt werden.

Beispiele geeigneter Tris(alkoxycarbonylamino)triazine (a7) werden in den Patentschriften US 4,939,213, US 5,084,541 oder der EP 0 624 577 A1 beschrieben. Insbesondere werden die Tris(methoxy-, Tris(butoxy- und/oder  
15 Tris(2-ethylhexoxycarbonylamino)triazine verwendet.

Von Vorteil sind die Methyl-Butyl-Mischester, die Butyl-2-Ethylhexyl-Mischester und die Butylester. Diese haben gegenüber dem reinen Methylester den Vorzug der besseren Löslichkeit in Polymerschmelzen und neigen auch weniger  
20 zum Auskristallisieren.

Insbesondere sind Aminoplastharze, beispielsweise Melaminharze, als Vernetzungsmittel (a7) verwendbar. Hierbei kann jedes für transparente Decklacke oder Klarlacke geeignete Aminoplastharz oder eine Mischung aus  
25 solchen Aminoplastharzen verwendet werden. Insbesondere kommen die üblichen

und bekannten Aminoplastharze in Betracht, deren Methylol- und/oder Methoxymethylgruppen z. T. mittels Carbamat- oder Allophanatgruppen defunktionalisiert sind. Vernetzungsmittel dieser Art werden in den Patentschriften US 4,710,542 und EP 0 245 700 B1 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben. Überdies können die Aminoplastharze auch als Bindemittel (a11) in der Basisfarbe (A1) verwendet werden.

10

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (a7) sind beta-Hydroxyalkylamide wie N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)adipamid oder N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-adipamid.

- 15 Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (a7) sind Siloxane, insbesondere Siloxane mit mindestens einer Trialkoxy- oder Dialkoxysilangruppe.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (a7) sind Polyanhydride, insbesondere Polysuccinsäureanhydrid.

20

Ansonsten kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff organische Lösemittel (a8) enthalten, welche nicht mit Isocyanatgruppen reagieren. Als Lösemittel dieser Art sind insbesondere Ester, Ketone, Ketoester, Glykolether wie Ethylen-, Propylen- oder Butylenglykolether, Glykolester wie Ethylen-, Propylen- oder Butylenglykolester oder Glykoletherester wie Ethoxyethylpropionat und Isopropoxypropanol geeignet. Außerdem kommen aliphatische und aromatische Lösemittel wie Dipenten, Xylol oder Shellsol<sup>R</sup> in Betracht.

25

Der erfindungsgemäß zu verwendende Beschichtungsstoff kann in unterschiedlichen Formen vorliegen.

30

So kann er bei entsprechender Wahl seiner vorstehend beschriebenen Bestandteile als flüssiger Beschichtungsstoff vorliegen, welcher im wesentlichen frei von organischen Lösemitteln ist. Indes kann es sich bei dem Beschichtungsstoff um eine Lösung oder Dispersion der vorstehend beschriebenen Bestandteile in organischer Lösemitteln (a8) handeln. Es ist ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, daß hierbei Feststoffgehalte bis zu mehr als 80 Gew.-%, bezogen auf den Beschichtungsstoff, eingestellt werden können.

Des weiteren kann der Beschichtungsstoff bei entsprechender Wahl seiner vorstehend beschriebenen Bestandteile ein Pulverklarlack sein. Zu diesem Zweck wird der Bestandteil (a1) vorteilhafterweise mikroverkapselt. Dieser Pulverklarlack kann dann gegebenenfalls in Wasser dispergiert werden, wodurch ein Pulverslurry-Klarlack resultiert.

Vorteilhafterweise ist der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ein Zwei- oder Mehrkomponentensystem, bei dem zumindest der Bestandteil (a1) getrennt von den übrigen Bestandteilen gelagert und erst kurz vor der Verwendung zu diesen hinzugegeben wird. In diesem Falle kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff auch wäßrig sein, wobei der Bestandteil (a1) vorzugsweise in einer ein Lösemittel (a8) enthaltenden Komponente vorliegt.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff dient der Herstellung der erfindungsgemäßen Klarlackierungen und Mehrschichtlackierungen auf grundierten oder ungrundierten Substraten.

25

Als Substrate kommen hierbei alle zu lackierenden Oberflächen, die einer kombinierten Härtung unter Anwendung von Hitze und aktinischer Strahlung zugänglich sind, in Betracht, das sind z. B. Metalle, Kunststoffe, Holz, Keramik, Stein, Textil, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundene Baustoffe, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel. Demnach ist der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff auch für Anwendungen

außerhalb der Automobillackierung geeignet, insbesondere für die Lackierung von Möbeln und die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating und Container Coating. Im Rahmen der industriellen Lackierungen eignet er sich für die Lackierung praktisch aller Teile für den privaten oder industriellen Gebrauch  
5 wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall, Radkappen oder Felgen.

Mit dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff können insbesondere auch grundierte oder nicht grundierte Kunststoffe wie z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE,  
10 UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) lackiert werden. Die zu lackierenden Kunststoffe können selbstverständlich auch Polymerblends, modifizierte Kunststoffe oder faserverstärkte Kunststoffe sein. Er kann auch für die Beschichtung von üblicherweise im  
15 Fahrzeugbau, insbesondere Kraftfahrzeugbau, eingesetzten Kunststoffe zum Einsatz kommen. Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen werden.

20 Hierbei kann im Rahmen des erfindungsgemäßen Lackierverfahrens eine oder mehrere Klarlackschicht(en) appliziert werden. Werden mehrere Klarlackschichten appliziert, können erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe unterschiedlicher stofflicher Zusammensetzung verwendet werden. In den allermeisten Fällen wird indes das angestrebte Eigenschaftsprofil der  
25 erfindungsgemäßen Klarlackierungen und Mehrschichtlackierungen mit einer Klarlackschicht erzielt.

Die Klarlackschicht wird in einer Naßschichtdicke aufgetragen, daß nach der Aushärtung in den fertigen erfindungsgemäßen Klarlackierungen und  
30 Mehrschichtlackierungen eine Trockenschichtdicke der Versiegelung von 10 bis

100, vorzugsweise 15 bis 75, besonders bevorzugt 20 bis 55 und insbesondere 20 bis 35  $\mu\text{m}$  resultiert.

Die Applikation des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs zum Zwecke der Herstellung der Klarlackschicht kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen oder Walzen erfolgen. Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air – Heißspritzen. Die Applikation kann bei Temperaturen von max. 70 bis 80 °C durchgeführt werden, so daß geeigneter Applikationsviskositäten erreicht werden, ohne daß bei der kurzzeitig einwirkenden thermischen Belastung eine Veränderung oder Schädigungen des Beschichtungsstoffs und seines gegebenenfalls wiederaufzubereitenden Overspray eintreten. So kann das Heißspritzen so ausgestaltet sein, daß der Beschichtungsstoff nur sehr kurz in der oder kurz vor der Spritzdüse erhitzt wird.

Die für die Applikation verwendete Spritzkabine kann beispielsweise mit einem gegebenenfalls temperierbaren Umlauf betrieben werden, der mit einem geeigneten Absorptionsmedium für den Overspray, z. B. dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff selbst, betrieben wird.

Bevorzugt wird die Applikation bei Beleuchtung mit sichtbarem Licht einer Wellenlänge von über 550  $\mu\text{m}$  oder unter Lichtausschluß durchgeführt. Hierdurch werden eine stoffliche Änderung oder Schädigung des Beschichtungsstoffs und des Overspray vermieden.

Selbstverständlich können die vorstehend beschriebenen Applikationsmethoden auch bei der Herstellung der Basislackierung der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen im Rahmen des erfindungsgemäßen Lackierverfahrens angewandt werden.

Erfindungsgemäß wird die Klarlackschicht nach ihrer Applikation thermisch und mit aktinischer Strahlung ausgehärtet.

- 5 Die Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit erfolgen. Sie kann eine Dauer von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 min bis 30 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der Klarlackschicht oder zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie Lösemittel, Wasser oder Kohlendioxid, wenn der Beschichtungsstoff mit  
10 überkritischem Kohlendioxid als Lösemittel appliziert worden ist. Die Ruhezeit kann durch die Anwendung erhöhter Temperaturen bis 80 °C unterstützt und/oder verkürzt werden, sofern hierbei keine Schädigungen oder Veränderungen der Klarlackschicht eintreten, etwa eine vorzeitige Vernetzung.

- 15 Erfindungsgemäß erfolgt die Aushärtung mit aktinischer Strahlung mit UV-Strahlung oder Elektronenstrahlen. Gegebenenfalls kann sie mit aktinischer Strahlung von anderen Strahlenquellen durchgeführt oder ergänzt werden. Im Falle von Elektronenstrahlen wird vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre gearbeitet. Dies kann beispielsweise durch Zuführen von Kohlendioxid und/oder  
20 Stickstoff direkt an die Oberfläche der Klarlackschicht gewährleistet werden.

Auch im Falle der Härtung mit UV-Strahlung kann, um die Bildung von Ozon zu vermeiden, unter Inertgas gearbeitet werden.

- 25 Für die Härtung mit aktinischer Strahlung werden die üblichen und bekannten Strahlenquellen und optischen Hilfsmaßnahmen angewandt. Beispiele geeigneter Strahlenquellen sind Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampf lampen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 385 µm zu öffnen, oder Elektronenstrahlquellen. Deren Anordnung ist im Prinzip bekannt  
30 und kann den Gegebenheiten des Werkstücks und der Verfahrensparameter angepaßt werden. Bei kompliziert geformten Werkstücken, wie sie für



Automobillkarosserien vorgesehen sind, können die nicht direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche) wie Hohlräume, Falzen und anderen konstruktionsbedingte Hinterschneidungen mit Punkt-, Kleinflächen- oder Rundumstrahlern verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für  
5 das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten (partiell) ausgehärtet werden.

Das Substrat kann bei der Härtung der hierauf befindlichen Schicht(en) aus dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff mit aktinischer Strahlung ruhen oder an der Strahlungsquelle mit einer geeigneten Geschwindigkeit vorbeigeführt werden.  
10 Wird das Substrat bewegt, erweist sich eine Vortriebsgeschwindigkeit im Bereich von von 1 bis 10 m/min, besonders bevorzugt 2 bis 8m/min und insbesondere 3 bis 6 m/min als vorteilhaft. Vorzugsweise weisen hierbei die UV-Lampen 100 bis 200 w/cm, besonders bevorzugt 120 bis 190 w/cm und insbesondere 140 bis 180 w/cm auf. Unabhängig davon, ob das Substrat bewegt wird oder ruht, erweist sich  
15 eine Strahlungsdosis im Bereich von 500 bis 5.000 mJ/cm<sup>2</sup>, besonders bevorzugt von 1.000 bis 4.500 mJ/cm<sup>2</sup> und insbesondere von 1.500 bis 4.000 mJ/cm<sup>2</sup> als vorteilhaft.

Die Anlagen und Bedingungen diese Härtungsmethoden werden beispielsweise  
20 in R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kindom 1984, beschrieben.

Hierbei kann die Aushärtung stufenweise erfolgen, d. h. durch mehrfache  
25 Belichtung oder Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Dies kann auch alternierend erfolgen, d. h., daß abwechselnd mit UV-Strahlung und Elektronenstrahlung gehärtet wird.

Auch die thermische Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf,  
30 sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Wie bei der Härtung mit

aktinischer Strahlung kann auch die thermische Härtung stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei einer Temperatur von 50 bis 100 °C, besonders bevorzugt 80 bis 100 °C und insbesondere 90 bis 100 °C während einer Zeit von 1 min bis zu 2 h, besonders bevorzugt 2 min bis zu 1 h und insbesondere 3 bis 30 min. Werden Substrate verwendet, welche thermisch stark belastbar sind, kann die thermische Vernetzung auch bei Temperaturen oberhalb 100 °C durchgeführt werden. Im allgemeinen empfiehlt es sich, hierbei Temperaturen von 180 °C, vorzugsweise 160 °C und insbesondere 140 °C nicht zu überschreiten.

Die thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung werden zusammen angewandt. Dabei können diese Methoden gleichzeitig oder alternierend eingesetzt werden. Werden die beiden Härtungsmethoden alternierend verwendet, kann beispielsweise mit der thermischen Härtung begonnen und mit der Härtung mit aktinischer Strahlung geendet werden. In anderen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, mit der Härtung mit aktinischer Strahlung zu beginnen und hiermit zu enden. Der Fachmann kann die Härtungsmethode, welche für den jeweiligen Einzelfall am vorteilhaftesten ist aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche ermitteln. In den allermeisten Fällen erweist es sich als vorteilhaft, zunächst die Härtung mit aktinischer Strahlung und anschließend die thermische Härtung durchzuführen.

Die erfindungsgemäßen Klarlackierungen können auch Bestandteil der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen sein.

Zu diesem Zweck wird der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff nach dem erfindungsgemäßen Lackierverfahren nicht auf die grundierten oder ungrundierten Substrate, sondern auf mindestens eine hierauf befindliche farb- und/oder effektgebende Basislackschicht aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren pigmentierten Beschichtungsstoff appliziert.

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe nach dem Naß-in-naß-Verfahren auf die getrocknete oder abgelüftete, indes nicht ausgehärtete Basislackschicht aufzutragen, wonach die resultierende Klarlackschicht und die Basislackschicht gemeinsam thermisch und mit  
5 aktinischer Strahlung gehärtet werden.

Als Beschichtungsstoff für die Herstellung der Basislackschicht kommen die üblichen und bekannten Basislacke, insbesondere Wasserbasislacke, in Betracht.

10 Beispiele geeigneter Wasserbasislacke sind aus den Patentschriften EP 0 089 497 A1, EP 0 256 540 A1, EP 0 260 447 A1, EP 0 297 576 A1, WO 96/12747, EP 0 523 610 A1, EP 0 228 003 A1, EP 0 397 806 A1, EP 0 574 417 A1, EP 0 531 510 A1, EP 0 581 211 A1, EP 0 708 788 A1, EP 0 593 454 A1, DE 43 28 092 A1, EP 0 299 148 A1, EP 0 394 737 A1, EP 0 590 484 A1, EP 0 234 362 A1, EP 0 234  
15 361 A1, EP 0 543 817 A1, WO 95/14721, EP 0 521 928 A1, EP 0 522 420 A1, EP 0 522 419 A1, EP 0 649 865 A1, EP 0 536 712 A1, EP 0 596 460 A1, EP 0 596 461 A1, EP 0 584 818 A1, EP 0 669 356 A1, EP 0 634 431 A1, EP 0 678 536 A1, EP 0 354 261 A1, EP 0 424 705 A1, WO 97/49745, WO 97/49747, EP 0 401 565 A1, EP 0 730 613 B1 oder WO 95/14721 bekannt.

20 Die erfindungsgemäßen Klarlackierungen und Mehrschichtlackierungen weisen eine gute Kratzfestigkeit, Zwischenschichthaftung, Witterungsstabilität und Chemikalienstabilität, ein hervorragendes optisches Eigenschaftsprofil sowie einen außerordentlich hohen Reflow auf.

25

#### Beispiel 1

#### Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung

30 Auf mit einem handelsüblichen Elektrotauchlack kathodisch beschichteten Stahltafeln (Elektrotauchlackierung mit einer Schichtdicke von 18 - 22 µm) wur-

den mit einer Becherpistole zunächst ein handelsüblicher Füller von BASF Coatings AG appliziert und eingebrannt. Es resultierte eine Füllerschicht mit einer Schichtdicke von 35 bis 40 µm. Anschließend wurde auf den Füller in gleicher Weise zu Zwecken der besseren Beurteilung der optischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Klarlackschicht ein schwarzer Wasserbasislack der Firma BASF Coatings AG appliziert und während 10 min bei 80 °C vorgetrocknet. Der Wasserbasislack wurde hierbei in einer Naßschichtdicke appliziert, daß nach seiner vollständigen Aushärtung eine Trockenschichtdicke von 13,5 bis 15 µm resultierte.

10

Auf die Basislackschicht wurde naß-in-naß ein thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbarer Beschichtungsstoff in einer Naßschichtdicke appliziert, daß nach der vollständigen Aushärtung der Klarlackschicht eine Schichtdicke von 35 µm resultierte. Der Beschichtungsstoff bestand aus 136 Gewichtsteilen eines aliphatischen Urethanacrylats auf der Basis des Isocyanurats von Hexamethylendiisocyanat, welches 12,5 Gew.-% Isocyanatgruppen enthielt und einer mittlere Funktionalität bezüglich der Acrylatgruppen von 3,5 aufwies, 47,9 Gewichtsteilen 2,4-Diethyloctandiol-1,5, 13,6 Gewichtsteile eines handelsüblichen Photoinitiators (Irgacure® 184 der Firma CIBA AG), 1,36 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Verlaufmittels auf Siliconbasis, 1,36 Gewichtsteile eines handelsüblichen Entschäumers (BYK® 020 der Firma Byk) und 20 Gewichtsteile Butylacetat.

Die resultierende Basislack- und Klarlackschicht wurden nach einer Ruhezeit von 6 min bei 50 °C mit UV-Strahlung (3.000 mJ/cm<sup>2</sup>) gehärtet und anschließend während 45 min bei 160 °C eingebrannt.

Die Haftung der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung wurde nach 24 Stunden Lagerung bei Raumtemperatur nach dem Gitterschnitttest nach DIN 53151 (2 mm) [Note 0 bis 5] ermittelt. Es erfolgte keine Enthftung: Note GT0.

Die Kratzfestigkeit der Mehrschichtlackierung auf den Prüftafeln wurde nach zweiwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur mit Hilfe des in Fig. 2 auf Seite 28 des Artikels von P. Betz und A. Bartelt, Progress in Organic Coatings, 22 (1993), Seiten 27 - 37, beschriebenen BASF-Bürstentests, der allerdings bezüglich des  
5 verwendeten Gewichts (2000 g statt der dort genannten 280 g) abgewandelt wurde, folgendermaßen beurteilt:

Bei dem Test wurde die Lackoberfläche mit einem Siebgewebe, welches mit einer Masse belastet wurde, geschädigt. Das Siebgewebe und die Lackoberfläche  
10 wurden mit einer Waschmittel-Lösung reichlich benetzt. Die Prüftafel wurde mittels eines Motorantriebs in Hubbewegungen unter dem Siebgewebe vor- und zurückgeschoben.

Der Prüfkörper war mit Nylon-Siebgewebe (Nr. 11, 31 µm Maschenweite, Tg 50  
15 °C) bespanntes Radiergummi (4,5 x 2,0 cm, breite Seite senkrecht zur Kratzrichtung). Das Auflagegewicht beträgt 2000 g.

Vor jeder Prüfung wurde das Siebgewebe erneuert, dabei war die Laufrichtung der Gewebemaschen parallel zur Kratzrichtung. Mit einer Pipette wurde ca. 1 ml  
20 einer frisch aufgerührten 0,25%igen Persil-Lösung vor dem Radiergummi aufgebracht. Die Umdrehungszahl des Motors wurde so eingestellt, daß in einer Zeit von 80 s 80 Doppelhübe ausgeführt wurden. Nach der Prüfung wurde die verbleibende Waschflüssigkeit mit kaltem Leitungswasser abgespült und die Prüftafel mit Druckluft trockengeblasen. Gemessen wurde der Glanz nach DIN  
25 67530 vor und nach Beschädigung (Meßrichtung senkrecht zur Kratzrichtung), wobei die folgenden Ergebnisse erhalten wurden:

Ausgangsglanz:	86
Glanz nach Belastung:	63
30 Glanz nach zweistündiger Lagerung bei 60 °C:	83

Die Ergebnisse belegen die gute Kratzfestigkeit und den außerordentlich hohen Reflow der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung.

- 5 In ihrer Chemikalienbeständigkeit entsprach die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung den Mehrschichtlackierungen, welche Mithilfe von üblichen und bekannten Zweikomponenten(2K)-Klarlacken hergestellt wurden.

## **Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtpbarer Beschichtungsstoff und seine Verwendung**

### **5 Patentansprüche**

1. Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtpbarer Beschichtungsstoff, enthaltend

10 (a1) mindestens einen Bestandteil mit

(a11) mindestens zwei funktionellen Gruppen, welche der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dienen, und

15 (a12) mindestens einer funktionellen Gruppe, welche mit den Hydroxyl- und/oder Thiolgruppen (a21) im Bestandteil (a2) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen kann,

und

20

(a2) mindestens ein verzweigtes, cyclisches und/oder acyclisches C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub>-Alkan, das mit mindestens zwei Hydroxyl- oder Thiolgruppen oder mindestens einer Hydroxyl- und mindestens einer Thiolgruppe (a21) funktionalisiert ist.

25

2. Der Beschichtungsstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er zusätzlich eine oder mehrere der Komponenten

(a3) mindestens einen Photoinitiator,

30

(a4) mindestens einen Initiator der thermischen Vernetzung,

(a5) mindestens einen mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch  
härtbaren Reaktivverdünner,

(a6) mindestens ein Lackadditiv,

(a7) mindestens einen thermisch härtbaren Bestandteil und/oder

(a8) mindestens ein organisches Lösemittel

enthält.

3. Der Beschichtungsstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
daß es sich bei den funktionellen Gruppen (a11) um olefinisch  
ungesättigte Gruppen und/oder Epoxidgruppen, insbesondere olefinisch  
ungesättigte Gruppen, und bei den funktionellen Gruppen (a12) um  
Isocyanatgruppen handelt.

4. Der Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch  
gekennzeichnet, daß es sich bei dem Bestandteil (a1) um ein  
Urethan(meth)acrylat und/oder Polyester(meth)acrylat handelt.

5. Der Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch  
gekennzeichnet, daß das funktionalisierte Alkan (a2) bei Raumtemperatur  
flüssig ist.

6. Der Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch  
gekennzeichnet, daß das funktionalisierte Alkan (a2) einen Siedepunkt von  
über 200 °C hat.

7. Der Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß das funktionalisierte Alkan (a2) acyclisch ist.



8. Der Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das funktionalisierte Alkan (a2) primäre und/oder sekundäre, insbesondere primäre und sekundäre, Hydroxyl- und/oder Thiolgruppen aufweist.
9. Der Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem funktionalisierten Alkan (a2) um ein Polyol (a2) handelt.
10. Der Beschichtungsstoff nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyole (a2) Diole und/oder Triole (a2) sind.
11. Der Beschichtungsstoff nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyole (a2) stellungsisomere Dialkyloctandiole, insbesondere Diethyloctandiole, sind.
12. Der Beschichtungsstoff nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyol (a2) 2,4-Diethyl-octandiol-1,5 enthält oder hieraus besteht.
13. Die Verwendung des Beschichtungsstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 in der Kraftfahrzeugserienlackierung, der Kraftfahrzeugreparaturlackierung, der Kunststofflackierung, der Möbellackierung und der industriellen Lackierung, inklusive Coil Coatings und Container Coatings zur Herstellung von Klarlackschichten und von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen.
14. Die Verwendung des Beschichtungsstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung einer Klarlackierung oder einer farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierung, wobei man mindestens eine Klarlackschicht aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch

härtbaren Beschichtungsstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 auf die Oberfläche eines grundierten oder ungrundierten Substrats oder naß-in-naß auf die Oberfläche einer Basislackschicht appliziert und gegebenenfalls gemeinsam mit der Basislackschicht aushärtet.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/04807

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C09D201/00 B05D3/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 540 884 A (HERBERTS & CO GMBH) 12 May 1993 (1993-05-12) cited in the application claims 1-13; example 1	1-14
A	EP 0 844 286 A (MORTON INT INC) 27 May 1998 (1998-05-27) cited in the application claim 1	1-14
A	DE 198 26 715 A (BASF AG) 28 January 1999 (1999-01-28) claims 1-7	1-14
P, X	EP 0 940 459 A (BASF COATINGS AG) 8 September 1999 (1999-09-08) paragraph '0036! paragraph '0063!; claims 1-33	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 August 2000

Date of mailing of the international search report

28/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoffmann, K

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/04807

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0540884	A	12-05-1993	DE 4133290 A	15-04-1993
			AT 124299 T	15-07-1995
			CA 2079498 A	09-04-1993
			DE 59202711 D	03-08-1995
			ES 2076643 T	01-11-1995
			JP 5222319 A	31-08-1993
			US 5486384 A	23-01-1996
EP 0844286	A	27-05-1998	US 5922473 A	13-07-1999
			CA 2225512 A	26-06-1998
			US 6017640 A	25-01-2000
			US 6005017 A	21-12-1999
DE 19826715	A	28-01-1999	NONE	
EP 0940459	A	08-09-1999	DE 19809643 A	09-09-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter males Aktenzeichen

PCT/EP 00/04807

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C09D201/00 B05D3/06

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D B05D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 540 884 A (HERBERTS & CO GMBH) 12. Mai 1993 (1993-05-12) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-13; Beispiel 1	1-14
A	EP 0 844 286 A (MORTON INT INC) 27. Mai 1998 (1998-05-27) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1-14
A	DE 198 26 715 A (BASF AG) 28. Januar 1999 (1999-01-28) Ansprüche 1-7	1-14
P, X	EP 0 940 459 A (BASF COATINGS AG) 8. September 1999 (1999-09-08) Absatz '0036! Absatz '0063!; Ansprüche 1-33	1-14



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. August 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoffmann, K

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04807

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0540884 A	12-05-1993	DE 4133290 A	15-04-1993
		AT 124299 T	15-07-1995
		CA 2079498 A	09-04-1993
		DE 59202711 D	03-08-1995
		ES 2076643 T	01-11-1995
		JP 5222319 A	31-08-1993
		US 5486384 A	23-01-1996
EP 0844286 A	27-05-1998	US 5922473 A	13-07-1999
		CA 2225512 A	26-06-1998
		US 6017640 A	25-01-2000
		US 6005017 A	21-12-1999
DE 19826715 A	28-01-1999	KEINE	
EP 0940459 A	08-09-1999	DE 19809643 A	09-09-1999